

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 550 015**

②1 N° d'enregistrement national :

**83 12454**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup>.: H 01 M 6/18, 4/36, 10/36.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②2 Date de dépôt : 28 juillet 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPi « Brevets » n° 5 du 1<sup>er</sup> février 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *SORAPEC SA, SOCIETE DE RE-  
CHERCHE ET D'APPLICATIONS ELECTROCHIMIQUES.* —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Paul Agenmuler, Bernard Bugnet, Claude  
Delmas, Denis Doniat, Mohamed Kbala, Alain Levasseur  
et Louis Rabardel.

⑦3 Titulaire(s) :

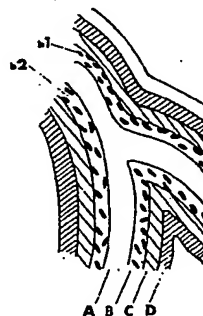
⑦4 Mandataire(s) : Jacques Doniat.

⑤4 Générateur électrochimique en couche mince comportant une électrode positive électrodéposée.

⑤7 La présente invention concerne les générateurs électro-  
chimiques au lithium.

L'objet de ce brevet consiste en la réalisation sur des fibres  
ou mailles d'un collecteur métallique tridimensionnel poreux,  
des dépôts successifs du matériau cathodique, de l'électrolyte  
vitreux et du matériau anodique, le matériau anodique étant  
réalisé par codépôt électrochimique d'un composé d'insertion  
et d'une matière métallique.

Cette conception nouvelle permet d'établir d'excellents  
contacts aux interfaces électro-électrolyte, les aires réelles  
d'interfaces étant par ailleurs très supérieures à la surface  
apparente du collecteur, ce qui autorise le maintien de faibles  
polarisations interfaciales.



La présente invention concerne les générateurs électrochimiques.

Elle recouvre un nouveau concept et un nouveau mode de réalisation d'accumulateurs à électrolyte solide faisant appel à un ensemble  
5 de technologies adaptées à la mise en oeuvre de chacun des constituants.

L'invention concerne plus précisément les accumulateurs, ou piles, "tout solide" constitués d'une électrode positive en un composé d'insertion du lithium (typiquement  $\text{TiS}_2$  ou  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ), un électrolyte conducteur ionique par  $\text{Li}^+$  et une électrode négative en lithium.

10 Les accumulateurs et piles utilisant comme négative une électrode de lithium peuvent être réalisés avec divers électrolytes, solides ou liquides, thermodynamiquement stables vis à vis du lithium. En revanche, le choix en matériaux pour électrodes positives est plus réduit ; il s'agit actuellement, dans tous les cas, de composés d'in-  
15 sertion du lithium dont le plus typique est  $\text{TiS}_2$ . Dans le cas d'un électrolyte organique liquide, l'électrode positive est constituée par un mélange de carbone et de  $\text{TiS}_2$  pressé sur un collecteur inerte. Il a été observé que compte tenu de la répartition du champ secondaire dans ces électrodes poreuses, la capacité surfacique ne devait pas  
20 excéder  $20 \text{ mAh/cm}^2$ . Par ailleurs, la plupart des études montre qu'un pseudo palier est observé pour un lithium inséré par  $\text{TiS}_2$  lors de la première décharge ; les décharges ultérieures conduisent à des courbes de décharge continûment décroissantes même pour des densités de courant extrêmement faibles (décharge à C/7). Il en résulte que dès le 3<sup>ème</sup>  
25 cycle de charge-décharge, on met effectivement en jeu seulement  $\frac{1}{2}$  Li par mole de  $\text{TiS}_2$ . L'insertion et la sortie du lithium étant très liées à la structure électronique du  $\text{TiS}_2$ , et par conséquent à l'injection possible des électrons du collecteur dans le sulfure, il est possible que le comportement classique de ces masses positives soit dû à la  
30 nature du collecteur et à son mode de liaison avec le composé d'insertion. En fait, les pénalisations deviennent encore plus importantes lorsqu'il s'agit d'utiliser non plus un électrolyte liquide mais un solide. A titre d'exemple, s'agissant de verres ou de polymères organiques, les conductivités étant inférieures à  $10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , pour une  
35 densité de courant de  $1 \text{ mA/cm}^2$ , si la chute ohmique doit être rendue

inférieure à 100 mV, il convient que l'épaisseur de l'électrolyte ne dépasse pas 100  $\mu$ m. Par ailleurs, les densités de courant étant nécessairement faibles ( $\leq 1$  mA/cm<sup>2</sup>), la décharge de la masse active en un régime plus rapide que C/5 impose que l'aire réelle de l'interface électrolyte-masse active soit plus élevée que la surface apparente de l'électrode. Cette dernière condition ne peut alors être réalisée suivant la technologie précitée puisque le film solide ne peut que couvrir la surface apparente en épousant les modulations superficielles. Il en résulte une aire réelle de l'interface très réduite, donc des polarisations interfaciales importantes.

Le concept proposé consiste à réaliser une structure métallique ou métallisée, poreuse, fibreuse ou réticulée, très ouverte constituant le collecteur cathodique, auquel le composé d'insertion est intimement associé. Si les pores de cette structure ont un diamètre de l'ordre de 1 mm, on conçoit alors qu'ils puissent être recouverts par l'électrolyte en couche mince, ce dernier étant lui-même revêtu "in fine" par le lithium constituant la négative. Ce type de structure est représenté par la figure 1, où (A) est une partie de maille ou de fibre métallique ou métallisée du collecteur, (B) est le matériau cathodique faisant apparaître le composé d'insertion (b1) enchassé dans la matrice métallique (b2), où C est l'électrolyte vitreux et (D) le lithium constituant le matériau anodique.

La structure poreuse préférentiellement retenue est une structure réticulée tridimensionnelle ayant l'aspect d'une mousse métallique à mailles largement ou totalement ouvertes. Les dimensions d'ouvertures de mailles sont avantageusement comprises entre 0,3 et 3 millimètres, valeurs permettant à la fois de réaliser l'ensemble des dépôts (cathode, électrolyte, et anode) et de conserver une aire réelle d'interface sensiblement supérieure à la surface apparente de la structure. La surface réelle d'une mousse d'épaisseur 1,5 mm et d'ouverture de maille 0,5 mm est ainsi trois fois supérieure à sa surface apparente.

Le constituant métallique de la structure poreuse de base, ou la couche superficielle de celui-ci, est avantageusement du nickel ou de l'aluminium ou tout autre métal ou alliage qui, soumis à une polari-

sation anodique imposée par le potentiel du composé d'insertion de la cathode, est susceptible de ne pas conduire à une corrosion de la matrice de collecte.

L'élaboration des masses positives, selon l'invention, sur la surface réelle du collecteur poreux est réalisée par codépôt d'un composé d'insertion, et d'un métal. Le composé d'insertion est préférentiellement  $\text{TiS}_2$  ou  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ . Le métal peut avantageusement être soit de l'aluminium soit du nickel.

L'aluminium, par sa faible densité, constitue un matériau particulièrement intéressant. Son électrodéposition est possible en milieu aprotique. Si dans une solution de carbonate de propylène contenant une mole de  $\text{LiClO}_4$ , on constate l'existence d'un courant d'oxydation très faible qui se stabilise au niveau de  $0,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , dans le cas de la réalisation d'un accumulateur "tout solide", le recouvrement de la masse positive par électrolyte solide permet d'éviter cette corrosion.

Il peut apparaître préférable de rechercher un matériau de collecte donnant lieu à des courants de corrosion nettement plus faibles encore que ceux observés sur l'aluminium. Il est bien connu que le nickel présente une grande inertie dans ces conditions d'utilisation et constitue un collecteur classique pour les masses positives à insertion de lithium. Lorsque l'on fait appel au nickel, pour la réalisation de masses nickel- $\text{TiS}_2$ , l'élaboration du codépôt s'effectue par voie électrochimique. Une attention particulière doit alors être apportée à la définition des conditions opératoires, afin de faire en sorte d'une part que le dépôt de nickel enchasse les particules de  $\text{TiS}_2$  dans des proportions suffisantes, et d'obtenir d'autre part des performances électrochimiques satisfaisantes pour l'électrode ainsi formée.

Les codépôts effectués en milieu aqueux, après décapage du support réticulé de nickel dans un bain de Wood, mettent en évidence l'inadaptation de ce mode de préparation au résultat recherché. En effet, le potentiel à mi-décharge relevé sur des électrodes réalisées de la sorte est anormalement faible; ce qui semble tenir au fait que des molécules d'eau sont insérées dans  $\text{TiS}_2$ .

Des résultats satisfaisants sont par contre obtenus dans le

cas de préparation du codépôt en milieu non aqueux. Selon un mode préférentiel de mise en oeuvre, non limitatif, de l'invention, les solvants utilisés sont pour moitié, en volume, l'éthanol et le méthanol.

- 5           Au chlorure de nickel est ajouté dans le bain du chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) afin d'augmenter la conductivité de l'électrolyte. Cependant, et quelles que soient les conditions d'électrolyse, notamment de durée, les dépôts obtenus restent de très faible épaisseur. Ceci semble dû à la quasi insolubilité de  $\text{NiCl}_2$  en solution alcoolique. Dans ces conditions un compromis a été élaboré entre solubilité  
10 du nickel et teneur en eau du bain d'électrolyse. Des essais ayant montré que la teneur en eau doit être maintenue à un niveau très faible (inférieur à 2 %), il est notamment possible d'introduire une concentration de cet ordre sous la forme de l'eau d'hydratation attachée  
15 au chlorure de nickel hydraté  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , employé en remplacement d'un chlorure de nickel anhydre. Un optimum a été mis en évidence pour une teneur de 0,5 %.

- La concentration en  $\text{TiS}_2$  est préférentiellement d'environ 2 g/l, dans la mesure où des teneurs supérieures conduisent à des dépôts fragiles (friables) pour un gain en capacité spécifique négligeable, et où pour des teneurs plus faibles, la capacité recueillie est  
20 moins élevée.

- La densité de courant doit être définie en fonction des caractéristiques de la structure du collecteur de base. Ainsi, pour des  
25 structures réticulées, la densité de courant optimale varie selon la dimension des mailles de la mousse métallique utilisée. Elle est préférentiellement d'environ 25 mA/cm<sup>2</sup> pour une dimension de maille voisine de 0,5 mm. On constate en effet que la capacité décroît pour les densités de courant supérieures à 25 mA/cm<sup>2</sup>, la capacité massique globale ( $\text{Ni}+\text{TiS}_2$ ) évoluant de même. D'où l'on peut déduire que, pour des  
30 densités de courant élevées le rapport  $\text{TiS}_2/\text{Ni}$  décroît, ou encore que les grains de  $\text{TiS}_2$  sont moins accessibles à l'électrolyte. Pour des densités inférieures, au contraire le poids du dépôt est linéairement croissant en fonction du temps d'électrolyse. Réalisée dans les con-  
35 ditions définies ci-dessus, une cathode sur structure réticulée de

0,5 mm d'ouverture de maille, présente une capacité spécifique constante dès le deuxième cycle charge-décharge de l'ordre de 100 Ah/kg. Dans les cas d'utilisation de structures réticulées présentant des ouvertures de mailles comprises entre 1 et 2,5 mm, la densité de courant optimale apparaît au niveau d'environ 70 mA/cm<sup>2</sup>. Par ailleurs, et pour ce dernier type de collecteur, la température du bain devient un paramètre sensible. A la densité de courant optimale, la température est avantageusement maintenue à 20°C  $\pm$  2°C, afin d'assurer une bonne reproductibilité des caractéristiques des électrodes ainsi préparées.

Sans sortir du cadre de la présente invention, il est possible de réaliser des dépôts V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/Ni. Ces masses positives peuvent notamment être réalisées en milieu aqueux ou alcoolique, car contrairement à ce que l'on observe avec TiS<sub>2</sub>, la présence d'eau ne semble pas néfaste. Cependant l'électrolyse en bains de sulfamates semble conduire à des dépôts caractérisés par une capacité inférieure à celle obtenue avec TiS<sub>2</sub>, en raison du fait qu'une partie importante du V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> se déposant est recouverte par du nickel. La capacité spécifique atteinte est de l'ordre de 50 Ah/kg. En milieu alcoolique, la morphologie du dépôt est différente et dans ces conditions la part de V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> accessible est plus importante et les capacités observées plus élevées (70 Ah/kg).

Le dépôt composite réalisé comme indiqué dans ce qui précède, et constituant la cathode de l'accumulateur, est ensuite revêtu par l'électrolyte solide déposé en couche mince.

L'électrolyte solide utilisé doit être un électrolyte conducteur ionique par Li<sup>+</sup>. Diverses familles de matériaux cristallisés et vitreux peuvent être envisagées à cet effet. Il peut s'agir notamment des systèmes B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Li<sub>2</sub>O - Li<sub>n</sub>X (n=1, X=F, Cl, Br, I ; n=2, X=SO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> ; n=3, X=PO<sub>4</sub>). Les plus intéressants parmi ceux-ci, pour la réalisation de verres conducteurs présentent une conductivité de 10<sup>-6</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 25°C, atteignant 10<sup>-2</sup> Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 300°C. Ces matériaux, faciles à obtenir et à mettre en forme, ont une bonne stabilité chimique et électrochimique. L'absence de joints de grains dans les matériaux vitreux permet d'envisager leur utilisation comme électrolytes solides.

Certains verres obtenus dans les systèmes  $B_2S_3-Li_2S$  et  $B_2S_3-Li_2S-LiI$  peuvent offrir une conductivité jusqu'à 1000 fois supérieure à celle des précédents. Ils sont très hygroscopiques et se décomposent vers 250°C. Bien que leur manipulation soit difficile, leur conductivité ionique très élevée permet d'envisager leur utilisation dans des générateurs électrochimiques.

Pour la constitution de générateurs utilisant des électrolytes vitreux tels que ceux qui ont été décrits ci-dessus, la qualité des contacts solide-solide entre électrodes et électrolyte représente un problème majeur. Des résistances importantes apparaissent en effet le plus souvent aux interfaces. Elles sont largement attribuables à une mauvaise adhésion entre les matériaux, mais aussi, côté électrode négative, à une oxydation superficielle du lithium appliqué à la surface de l'électrolyte, celle-ci pouvant intervenir alors même que les manipulations s'effectuent au sein de dispositifs munis de systèmes d'épuration d'eau, d'azote et d'oxygène.

Ces considérations conduisent à effectuer les dépôts successifs d'électrolyte et de lithium (anode), selon l'invention qui fait l'objet du présent brevet, par évaporation sous vide. Il est apparu dans ce cadre nécessaire d'adapter spécialement à cet effet une cellule de dépôt par évaporation sous vide permettant la réalisation de couches d'épaisseur variable ; ce dispositif doit également permettre :

- 1 - d'éviter tout échauffement susceptible de détériorer l'électrolyte solide :
- 2 - d'assurer un dépôt de grande qualité du lithium, exclusivement sur la surface choisie et donc sans dispersion dans l'enceinte de travail.

La cellule de dépôt répondra donc avantageusement aux caractéristiques générales décrites ci-dessous, qui correspondent à la description d'un dispositif expérimental, et au schéma de la figure 2. Naturellement l'invention, en ce qui concerne le mode de dépôt de l'électrolyte et du matériau anodique, n'est aucunement limitée à la configuration de dispositif dont la description suit. La cellule est entièrement étanche. Elle est reliée à un groupe de pompage turbomoléculaire qui permet d'atteindre rapidement  $10^{-7}$  torr. Une vanne tiroir

assure l'isolement entre le groupe de pompage et la cellule. Un piège à azote liquide est interposé entre la vanne tiroir et le groupe de pompage; il évite sa pollution et améliore la qualité du vide. Une jauge à vide est placée entre la cellule et le piège à azote liquide.

5           La cellule est constituée d'un corps cylindrique en verre pyrex. Elle comprend dans sa partie supérieure un réservoir (1) et un doigt (2) qui pénètre jusqu'à son centre. Un tel dispositif, qui est essentiel est destiné à refroidir fortement le porte-échantillon (3) en introduisant de l'azote liquide dans le réservoir. L'extrémité du  
10 doigt comporte un épaulement qui permet de mettre en place une masse métallique de cuivre (4) servant d'absorbeur de calories.

Dans le même axe que le doigt et immédiatement en dessous, un petit four cylindrique (5) de faible inertie thermique a été disposé. Il comprend un corps en nickel autour duquel est enroulé un fil  
15 résistant de type "thermocoax". Ce four d'une puissance de 50 watts assure le chauffage du matériau à évaporer. Il permet d'atteindre actuellement 550°C, sa vitesse de chauffe est de 40°C/mn. Des températures supérieures à 550°C pourraient être obtenues soit en augmentant la puissance de la résistance chauffante soit en diminuant les pertes  
20 calorifiques par interposition autour de cette résistance d'un écran thermique. Cet écran - non représenté sur la figure 1 - pourrait être constitué d'une fine feuille de nickel de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur qui serait enroulée 4 à 5 fois sur elle-même. Un léger espacement (0,2 mm) serait laissé entre chaque enroulement. Un creuset (6) d'un  
25 diamètre de 10 mm et de 25 mm de haut est placé dans le four. Il est possible de lui adjoindre un couvercle comportant un orifice dont la dimension limitera la surface du dépôt.

Un thermocouple (7) est placé sous le creuset. Il permet de suivre à tout moment la température du matériau destiné à être  
30 évaporé.

Le four et le creuset reposent sur un tube en verre pyrex (8) qui assure le passage de la résistance chauffante et du thermocouple. Ce tube est prolongé par un passage étanche coulissant (9) qui permet de faire passer les fils. Cet ensemble est raccordé à la cellule par  
35 un raccord rapide démontable de type "pneurop" (10). Un passage électrique étanche (11) assure le raccordement du four et du thermocouple vers l'extérieur.



L'axe des sorties (12) et (13), perpendiculaire à l'axe du doigt et du four, est tangent à la face inférieure de la masse métallique en cuivre. Les deux sorties sont terminées par des raccords sphériques démontables rendus étanches par des joints toriques. Sur 5 l'une des sorties a été connecté un passage étanche et tournant (14) que l'on peut manoeuvrer de l'extérieur de la cellule. La partie située à l'intérieur de la cellule se termine par un porte-échantillon constitué de trois lames métalliques superposées (15). Les deux lames extérieures, souples, d'épaisseur 0,1 à 0,2 mm assurent le maintien 10 des échantillons. Elles comportent des orifices qui permettent de tourner successivement chaque face de ceux-ci vers le creuset contenant le lithium. La lame intermédiaire assure le logement et le positionnement des échantillons entre les deux lames extérieures. La seconde sortie permet le branchement de la vanne-tiroir.

15 La cellule peut être disposée - entièrement montée - dans le sas d'une boîte à atmosphère contrôlée. Les raccords (10) et (13) permettent son démontage. Le lithium destiné à l'évaporation est disposé dans le creuset (6) et les échantillons dans les logements (3) prévus à cet effet. La cellule est raccordée au groupe de pompage. Les pas- 20 sages étanches coulissants et tournants (9) et (14) permettent de placer l'un par rapport à l'autre le porte-échantillon et le four. Lorsque le vide moléculaire est atteint ( $10^{-7}$  torr), l'échantillon est refroidi en introduisant de l'azote liquide dans le réservoir (1), puis le matériau à évaporer est chauffé. La pression dans la cellule, 25 ainsi que la température du matériau à évaporer sont enregistrées. Ces deux paramètres permettent de suivre la vitesse d'évaporation.

Dans le cas de la mise en oeuvre, pour la réalisation de l'électrolyte, d'un verre de type  $B_2S_3 - Li_2S - LiI$ , les conditions opératoires sont préférentiellement les suivantes :

- 30
- vide :  $10^{-7}$  torr
  - température du creuset :  $530^\circ C$
  - durée de l'évaporation : 30 à 40 s

Elles conduisent, à titre d'exemple, pour un verre de composition 35  $1B_2S_3 - 1,7 Li_2S - 1,9 LiI$ , aux résultats suivants :

- épaisseur de verre obtenue par évaporation:  $1 \mu m$
- conductivité :  $10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$  à  $25^\circ C$

- énergie d'activation : 0,15 eV.

Sans sortir du cadre de la présente invention, il est possible de réaliser le dépôt d'électrolyte vitreux selon le procédé de la pulvérisation radio-fréquence.

5 Le dépôt du lithium, destiné à constituer l'anode du générateur, est ensuite effectué suivant le principe précédemment décrit d'évaporation sous vide. Pour obtenir une couche homogène de très bonne qualité, assurant un contact intime avec l'électrolyte solide, la température du creuset est préférentiellement située à environ 430°C,  
10 le dépôt s'effectuant de manière significative dès 410°C, sous une pression de  $10^{-7}$  torr. Une couche de 0,3mm d'épaisseur est obtenue dans ces conditions au terme d'une heure d'évaporation.

Un générateur "tout solide" réalisé selon l'invention à partir d'une structure réticulée nickelée, d'ouverture de maille 1mm, sur la  
15 surface développée de laquelle est réalisé un codépôt électrolytique Ni/TiS<sub>2</sub> puis des dépôts sous vide successifs de verre 1 B<sub>2</sub>S<sub>3</sub> - 1,7 Li<sub>2</sub>S - 1,9 LiI et de lithium, a fourni une tension aux bornes de 2,45 V, la densité de courant étant de 5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>.

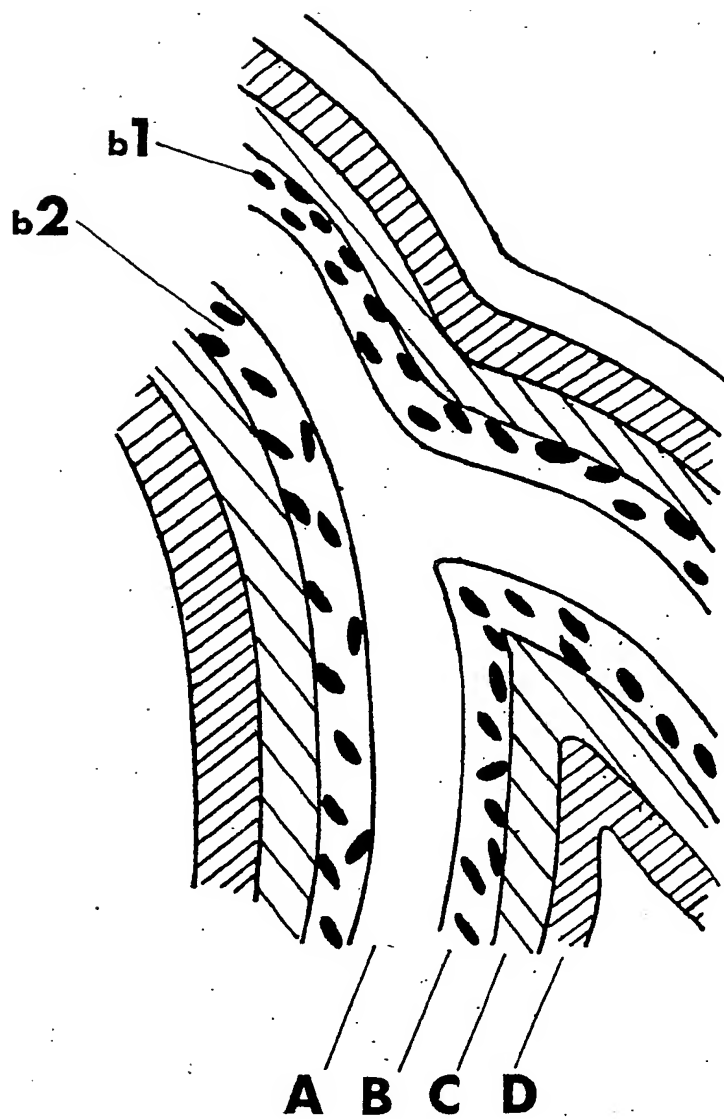
Naturellement, et comme il résulte d'ailleurs largement de ce  
20 qui précède, la présente invention n'est limitée ni aux modes d'obtention ni aux exemples de réalisation qui ont été décrits, mais en englobe toutes les variantes.

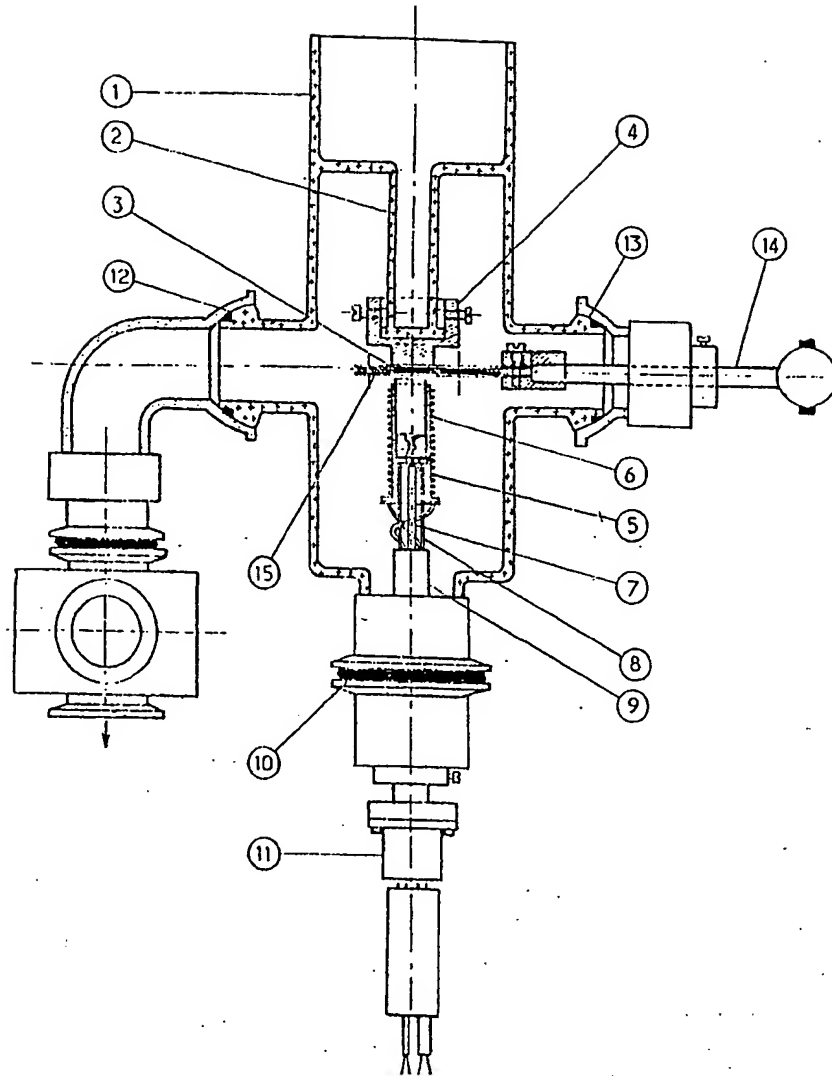
Revendications

- 1 - Générateur électrochimique au lithium à électrolyte vitreux, caractérisé en ce qu'il est réalisé sur un collecteur métallique ou métallisé tridimensionnel poreux, fibreux ou réticulé, dont chacune des fibres ou mailles est enrobée successivement par les dépôts du matériau cathodique, de l'électrolyte vitreux, et du matériau anodique, la mise en place du matériau cathodique étant réalisée par codépôt électrochimique d'un composé d'insertion et d'une matrice métallique.
- 2 - Générateur électrochimique au lithium à électrolyte vitreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'insertion de la cathode est du sulfure de titane ( $TiS_2$ ) ou de l'oxyde de vanadium ( $V_6O_{13}$ ).
- 3 - Générateur électrochimique au lithium à électrolyte vitreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice de la cathode est du nickel ou de l'aluminium.
- 4 - Générateur électrochimique au lithium à électrolyte vitreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que le bain de dépôt électrochimique du matériau cathodique est une solution alcoolique de chlorure de nickel hydraté, dans laquelle le sulfure de titane est présent à raison d'environ 2 g/litre, la densité de courant optimale pouvant varier d'environ 25 à 70 mA/cm<sup>2</sup> selon la morphologie du collecteur sur lequel est réalisé le codépôt.
- 5 - Générateur électrochimique au lithium à électrolyte vitreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte est un verre pris parmi les systèmes  $B_2O_3 - Li_2O - Li_nX$  ou  $B_2S_3 - Li_2S - LiI$ .
- 6 - Générateur électrochimique au lithium à électrolyte vitreux selon les revendications 1 et 5, caractérisé en ce que l'électrolyte est un verre du type  $1B_2S_3 - 1,7 Li_2S - 1,9 LiI$ .
- 7 - Générateur électrochimique au lithium à électrolyte vitreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte est déposé sur le matériau cathodique par évaporation sous vide au sein d'un appareillage étanche permettant la réalisation de couches d'épaisseur variable et muni d'un dispositif assurant le refroidissement du support sur lequel doit être déposé le verre afin d'en éviter

la détérioration, le dépôt s'effectuant à une température d'environ 530°C du creuset d'évaporation et sous une pression d'environ  $10^{-7}$  torr.

- 8 - Générateur électrochimique au lithium à électrolyte vitreux selon la revendication 1, caractérisé en ce que le lithium destiné à constituer l'anode est déposé sur l'électrolyte vitreux par évaporation sous vide au sein d'un appareillage étanche permettant la réalisation de couches d'épaisseur variable et muni d'un dispositif assurant le refroidissement du support sur lequel doit être déposé le lithium afin d'y éviter la détérioration de l'électrolyte vitreux, le dépôt s'effectuant à une température d'environ 410 à 430°C et sous une pression d'environ  $10^{-7}$  torr.
- 9 - Procédé de réalisation de générateur électrochimique à électrolyte vitreux, caractérisé en ce que, sur un collecteur métallique ou métallisé tridimensionnel poreux, fibreux ou réticulé, on réalise sur chacune de ses fibres ou mailles un enrobage par dépôts successifs du matériau cathodique, le collecteur étant constitué, au moins en ce qui concerne sa couche superficielle, d'aluminium ou de nickel, la mise en place du matériau cathodique étant réalisée par codépôt électrochimique d'un composé d'insertion,  $TiS_2$  ou  $V_6O_{13}$  et d'une matrice métallique, aluminium ou nickel, l'électrolyte vitreux étant un verre pris parmi les systèmes  $B_2O_3 - Li_2O - Li_nX$  ou  $B_2S_3 - Li_2S - LiI$ , déposé sur le matériau cathodique par évaporation sous vide, et le lithium destiné à constituer l'anode étant enfin déposé sur la couche d'électrolyte par évaporation sous vide.
- 10 - Générateur électrochimique au lithium caractérisé en ce que la cathode est réalisée sur un collecteur métallique ou métallisé tridimensionnel poreux, fibreux ou réticulé, dont au moins la couche superficielle est constituée d'aluminium ou de nickel, et dont chacune des fibres ou mailles est enrobée par le matériau cathodique réalisé par codépôt électrochimique d'un composé d'insertion,  $TiS_2$  ou  $V_6O_{13}$ , et d'une matrice métallique d'aluminium ou de nickel.

**FIG. 1**

**FIG. 2**